

PAT-NO: JP401219063A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01219063 A

TITLE: HIGHLY DENSE SILICON NITRIDE
SINTERED BODY AND ITS
PRODUCTION

PUBN-DATE: September 1, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAYAKAWA, KAZUMORI

ITO, SHIGENORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NGK INSULATORS LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63045433

APPL-DATE: February 27, 1988

INT-CL (IPC): C04B035/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve chemical durability, abrasion resistance, rolling life, etc., of a sintered silicon nitride by mixing a raw Si_3N_4 with a sintering additive in a specified proportion, and calcining after crushing, granulating, and molding said mixture.

CONSTITUTION: (A) Si_3N_4 powder, (B) at least one kind of sintering additive selected from oxides of rare earth elements, ZrO_2 , oxides of alkaline earth metals, and Al_2O_3 are mixed in a

proportion that a weight ratio of a sum or a content of SiO_2 in the component (A) and a content of SiO_2 in the component (B) to the content of metal oxides other than SiO_2 in the component (B) is 1:4~4:1. The mixture is then crushed, granulated, and then dried forcibly, and a molded body is obtd. by molding the dried product. Then, the molded body is calcined primarily at 1,400~1,600°C in N_2 atmosphere under normal pressure, then pressed hydrostatically at 1,500~1,900°C in N_2 atmosphere under 200~1,700atm. Thus a highly dense sintered Si_3N_4 having $\leq 0.5\%$ porosity, $\geq 15\text{Gpa}$ Knoop hardness (300g load), and 4:1~1:4 ratio of SiO_2 in grain boundary glass phase compsn. to metal oxides other than SiO_2 , is obtd.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-219063

⑤ Int. Cl.⁴

C 04 B 35/58

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

A-7412-4G

⑬ 公開 平成1年(1989)9月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 高級密窒化珪素焼結体およびその製造方法

⑮ 特 願 昭63-45433

⑯ 出 願 昭63(1988)2月27日

⑰ 発 明 者 早 川 一 精 愛知県名古屋市長瀬区弥富町紅葉園87番地

⑱ 発 明 者 伊 藤 重 則 愛知県春日井市岩成台6丁目2番地の1-37-210

⑲ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

⑳ 代 理 人 弁理士 渡邊 一平

明 細 書

1. 発明の名称

高級密窒化珪素焼結体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粒界ガラス相組成における SiO_2 と SiO 以外の金属酸化物の重量比が1:4~4:1であり、焼結体の気孔率が0.5%以下であることを特徴とする高級密窒化珪素焼結体。

(2) 窒化珪素原料と焼結助剤を混合、粉碎、造粒後、成形し、次いで該成形体を焼成することにより窒化珪素焼結体を製造する方法において、窒化珪素中に含まれる SiO_2 と焼結助剤中に含まれる SiO_2 の含量と、焼結助剤中の SiO_2 以外の金属酸化物の含量の重量比が1:4~4:1であることを特徴とする高級密窒化珪素焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は軸受部材、耐摩耗部材あるいは摺動部材等に有用であり、特に化学的耐久性に優れた高

級密な窒化珪素焼結体およびその製造方法に関する。

〔従来技術〕

従来、窒化珪素焼結体は次のように製造している。

まず窒化珪素原料と焼結助剤を混合し、粉碎した後、粉碎時に用いる玉石の破片等の異物除去のため、通常 $44\mu\text{m}$ の篩を通して、次に、篩通し後の原料混合物を造粒した後、ねかし或いは水分添加により原料混合物中の水分量をコントロールして更に篩を通した後、金型プレス又は冷間静水圧プレスにて成形し所定温度で焼成することにより焼結体を得ている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記した従来の窒化珪素焼結体の製造方法にあっては、粉碎後の粗大粒子及び原料中に含まれる異物の排除や造粒粉体中の水分の均一化を積極的に実施していないため、粗大粒子及び原料中に含まれる異物の混入や造粒粉体中の水分量のバラツキが生じるといった場合があっ

た。その結果、粗大粒子及び原料中に含まれる異物の混入や水分量のバラツキによる不均一な粒子崩壊により成形体中に気孔が生じて、それが焼結後に残留したり、また粒界において結晶相が成長し、一定以上の割合を占める事態を生じ、均質な窒化珪素焼結体を得ることができないということを知見した。

とりわけ、軸受部材、耐摩耗部材あるいは摺動部材に適用する場合には、材料の転がり疲れ寿命を把握することが重要であることが知られており、転がり疲れ寿命向上のため均質で高強度な材料を開発する必要があった。

さらに、軸受部材、耐摩耗部材等は酸、アルカリあるいは蒸気中等、極めて厳しい環境下、又は特殊環境下において使用されることがあり、その場合、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性などの化学的耐久性に考慮する必要があった。

〔課題を解決するための手段〕

従って本発明の目的は、上記従来の欠点を解消した、化学的耐久性に優れた高緻密窒化珪素焼結

体とその製造方法を提供することである。

そしてその目的は、本発明によれば、粒界ガラス相組成における SiO_2 と SiO 以外の金属酸化物の重量比が $1:4\sim 4:1$ であり、焼結体の気孔率が 0.5% 以下であることを特徴とする高緻密窒化珪素焼結体、および窒化珪素原料と焼結助剤を混合、粉碎、造粒後、成形し、次いで該成形体を焼成することにより窒化珪素焼結体を製造する方法において、窒化珪素中に含まれる SiO_2 と焼結助剤中に含まれる SiO_2 の含量と、焼結助剤中の SiO_2 以外の金属酸化物の含量の重量比が $1:4\sim 4:1$ であることを特徴とする高緻密窒化珪素焼結体の製造方法、により達成される。

本発明における気孔率は、焼結体の表面を鏡面研磨し、光学顕微鏡を用い、 400 倍の倍率で測定し、得られた 1000 個の気孔の面積を実測することにより、全気孔面積を求め、その全気孔面積を測定に要した全視野面積で除した値である。

また、 SiO_2 量と SiO 以外の金属酸化物

の成分量は蛍光X線分析法により金属成分の全成分を求め、さらに酸素、窒素はガス分析法によって定量分析した。その分析値の Si 以外の金属元素を金属酸化物に換算し、換算した時に使用した全酸素量とガス分析によって求めた酸素量との差の残りの酸素量を SiO_2 に換算し SiO_2 量とした。

本発明に係る高緻密窒化珪素焼結体においては、粒界ガラス相組成における SiO_2 と SiO 以外の金属酸化物の重量比が $1:4\sim 4:1$ であり、好ましくは $1:3\sim 3:1$ である。この比が上記範囲より低い場合、即ち SiO_2 の量が相対的に低い場合には耐酸性等の化学的耐久性が劣りやすく、一方、この比が上記範囲を超える場合、即ち SiO の量が相対的に高い場合には緻密な焼結体を得られず気孔が多くなるため、化学的耐久性が低下しやすい。

また、本発明の焼結体においては、その気孔率は 0.5% 以下、好ましくは 0.3% 以下、更に好ましくは 0.1% 以下である。焼結体の気孔率

が 0.5% より大きくなると、強度、硬度等の機械的特性が低下するため、耐摩耗性、転がり疲れ寿命及び化学的耐久性等が低下しやすい。

本発明の焼結体では、 SiO_2 と SiO 以外の金属酸化物の含量が $2\sim 10$ 重量%の範囲にあることが好ましく、 $3\sim 8$ 重量%の範囲が更に好ましい。含量が 10 重量%を超えると、焼結体の耐酸性等の化学的耐久性が低下し、一方、含量が 2 重量%より低いと、焼結性が悪化するため好ましくない。

なお、上記の金属酸化物量は金属元素成分を金属酸化物に換算した数値である。

さらに本発明の焼結体においては、そのヌーブ硬度(荷重 300g)が 15GPa 以上であることが好ましく、更に好ましくは 15.5GPa 以上である。ヌーブ硬度が 15GPa 未満であると、軸受材料として必要な硬度を満足しない。

また、本発明の窒化珪素焼結体では、金属酸化物(即ち、焼結助剤として含有される)として、希土類元素酸化物、 ZrO_2 、アルカリ土類金属

酸化物、 Al_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含むものである。

この際、本発明の焼結体が、金属酸化物として Al_2O_3 、 ZrO_2 の少なくとも一方を含む場合には、 SiO_2 と SiO 以外の金属酸化物の含量は3～15重量%の範囲にあることが好ましい。その理由は焼結時一部の Al_2O_3 は Si_3N_4 と反応して Si_3N_4 に固溶したサイアロンを形成し、また一部の ZrO_2 は Si_3N_4 又は N_2 と反応して ZrN を形成するか又は ZrO_2 として折出し、いずれも実質的に粒界ガラス相に寄与する割合が減少するため、 Al_2O_3 、 ZrO_2 を含まない場合に比べて多いほうにシフトするからである。

なおここでいう一種とは、希土類元素酸化物、 ZrO_2 、アルカリ土類金属酸化物、 Al_2O_3 の4種の中の一つをいう。

尚、上記の希土類元素酸化物としては、例えば、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 が用いられ、アルカリ土類金属酸化物としては、

すなわち、窒化珪素原料中に含まれる SiO_2 と焼結助剤中に含まれる SiO_2 の含量と焼結助剤中の SiO_2 以外の金属酸化物の含量の重量比を1:4～4:1の範囲内、好ましくは1:3～3:1の範囲内とする。

SiO_2 と SiO 以外の金属酸化物の重量比が上記範囲より低い場合、即ち SiO_2 の量が相対的に低い場合には耐酸性等の化学的耐久性が劣り、一方、 SiO_2 と SiO 以外の金属酸化物の比が上記範囲を超える場合、即ち SiO_2 の量が相対的に高い場合には緻密化が起こりにくくなり、気孔が多くなって化学的耐久性が低下する。

また、窒化珪素原料中に含まれる SiO_2 と焼結助剤中の金属酸化物の含量は2～10重量%が好ましく、特に3～8重量%が好ましい。

含量が10重量%を超えると、焼結体の耐酸性等の化学的耐久性が低下しやすく、一方、含量が2重量%より低いと、焼結性が悪化しやすいため好ましくない。

この際、焼結助剤として Al_2O_3 、 ZrO_2

例えば、 MgO 、 SrO が用いられる。そして、 SiO_2 以外の金属酸化物として SrO 、 MgO 、 CeO_2 を含む焼結体、または SrO 、 MgO 、 CeO_2 、 ZrO_2 を含む焼結体、もしくは Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 を含む焼結体が、軸受材料としての転がり疲れ寿命が大きく、さらに化学的耐久性も優れることから好ましい。

以上のような組成と特性を有する高級密窒化珪素焼結体は、窒化珪素原料と焼結助剤を混合、粉碎、造粒後成形し、次いで該成形体を焼成するに際し、好ましくは造粒後の粉体を一旦強制的に乾燥した後、必要に応じて水分を添加し、成形を行った後焼成するに際して、窒化珪素原料中に含まれる SiO_2 と焼結助剤中に含まれる SiO_2 の含量と焼結助剤中の SiO_2 以外の金属酸化物の含量の重量比を1:4～4:1とすること、により製造することができる。

すなわち、この製造方法において特に重要なポイントは、 SiO_2 と SiO 以外の金属酸化物の重量比を一定範囲内とすることである。

の少なくとも一方を含む場合には、 SiO_2 と SiO 以外の金属酸化物の含量は3～15重量%の範囲にあることが好ましい。その理由は焼結時一部の Al_2O_3 は Si_3N_4 と反応して Si_3N_4 に固溶したサイアロンを形成し、また一部の ZrO_2 は Si_3N_4 又は N_2 と反応して ZrN を形成するか又は ZrO_2 として折出し、いずれも実質的に粒界ガラス相に寄与する割合が減少するため、 Al_2O_3 、 ZrO_2 を含まない場合に比べて多い量まで許容できるからである。

また、造粒粉体を強制乾燥した後、必要に応じて水分を添加することは、造粒粉体間に水分量の差がなくなり、より均一な造粒粉体を得ることができることから好ましい。

本発明では前記したように、好ましくは強制乾燥後に成形を行ない、次いで焼成を行う。

焼成は常圧下で焼成を行う場合と、常圧下での1次焼成(予備焼結)とそれに引続く熱間静水圧加圧下での焼成の二段焼成処理を行なう場合があるが、この二段焼成処理のうち1次焼成工程は、

(i) 焼結助剤として希土類元素酸化物、 ZrO_2 、アルカリ土類金属酸化物、 Al_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のものを含む高級密窒化珪素焼結体の製造方法。

(j) 焼結助剤として Al_2O_3 、 ZrO_2 の少なくとも一方を含み、 SiO_2 と Si_3N_4 以外の金属酸化物の含量が3～15重量%である高級密窒化珪素焼結体の製造方法。

(k) 焼結助剤として SrO 、 MgO 、 CeO_2 を含む高級密窒化珪素焼結体の製造方法。

(l) 焼結助剤として SrO 、 MgO 、 CeO_2 、 ZrO_2 を含む高級密窒化珪素焼結体の製造方法。

(m) 焼結助剤として Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 を含む高級密窒化珪素焼結体の製造方法。

(n) 造粒後の粉体を一旦強制的に乾燥した後、必要に応じて水分を添加し、成形を行った後焼成を行う高級密窒化珪素焼結体の製造方法。

[実施例]

以下、本発明を実施例に基き詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

平均粒径 $0.7\mu m$ 、 SiO_2 含有量1.88重量% (以下、%は重量%を表わす) の α 型窒化珪素粉末を用い、第1表に示す調合割合で水分50%を加え、振動ミルにより5時間混合粉碎をした。このスラリーに、成形助剤としてPVA (ポリビニルアルコール) を2%加え、造粒乾燥後成形粉体を得た。各々の粉体を成形圧3000kg/cm²で成形し、 $30\times 60\times 5\text{mm}$ の成形体を作製した。次いで、温度500℃でバインダー仮焼をした後、 N_2 ガス雰囲気中1500℃で2時間保持の予備焼結を行ない、熱間静水圧プレス (HIP) 装置を用い圧力2000atm、雰囲気 N_2 、温度1650℃で1時間処理をし、第1表に示す焼結体を得た。

この焼結体よりJIS 1601の曲げ強度試験片を作製し各種測定に用いた。

第1表 (その1)

	調 合 割 合 (%)							Si_3N_4 に含まれる SiO_2 量 (%)	SiO_2/Si_3N_4 以外の金属酸化物の比	SiO_2 と Si_3N_4 以外の金属酸化物の含量 (%)
	Al_2O_3	Y_2O_3	CeO_2	MgO	SrO	ZrO_2	Si_3N_4			
実施例-1	4	3					93	1.75	1/4	8.75
実施例-2		2		1		1	96	1.8	1/2.2	5.8
実施例-3			1	0.8	0.2		98	1.84	1/1.1	3.84
実施例-4		1		1		2	96	1.8	1/2.2	5.8
実施例-5	2	3		2			93	1.75	1/4	8.75
実施例-6			2	2	0.5	1	94.5	1.78	1/3.1	7.28
比較例-1		5.5		4	0.5		90	1.69	1/5.9	11.7
比較例-2		0.15		0.15			99.7	1.87	1/0.16	2.17

第1表(その2)

	焼結体の化学分析値(重量%)								
	Al_2O_3	Y_2O_3	CeO_2	MgO	SrO	ZrO_2	SiO_2	SiO_2/SiO_2 以外の 金属酸化物の比	SiO_2/SiO_2 以外の 金属酸化物の含量
実施例-1	4.1	2.9					1.9	1/3.7	8.9
実施例-2		2.0		0.8		1.0	1.9	1/2	5.7
実施例-3			0.9	0.8	0.2		1.8	1/1.1	3.7
実施例-4		0.9		0.9		2.1	1.7	1/2.2	5.6
実施例-5	1.8	2.8		2.0			1.8	1/3.6	8.4
実施例-6			1.8	1.9	0.5	1.0	1.8	1/2.9	7.0
比較例-1		5.0		3.9	0.5		1.8	1/5.2	11.2
比較例-2		0.12		0.14			1.8	1/0.14	2.1

第1表(その3)

	曲げ強度 (kg/mm^2)	気孔率 (%)	ヌーブ硬度 (GPa)*	化学的耐久性能減少(mg/cm^2)		転がり疲れ寿命(サイクル)
				10wt%-HCl 90℃、100Hr浸漬	30wt%-NaOH 90℃、100Hr浸漬	
実施例-1	110	0.05	$\frac{16.3}{15.8}$	2.1	0.2	0.5×10^6
実施例-2	111	0.1	$\frac{16.7}{16.0}$	0.5	0.0	$> 1.1 \times 10^6$
実施例-3	108	0.1	$\frac{16.9}{17.0}$	0.0	0.0	$> 1.5 \times 10^6$
実施例-4	101	0.15	$\frac{17.0}{16.5}$	0.2	0.0	$> 0.9 \times 10^6$
実施例-5	116	0.05	$\frac{16.4}{15.0}$	3.0	0.2	0.2×10^6
実施例-6	121	0.05	$\frac{16.6}{16.5}$	0.8	0.0	0.8×10^6
比較例-1	120	0.05	$\frac{16.1}{8.2}$	7.3	0.1	0.01×10^6
比較例-2	70	3.8	$\frac{14.5}{8.1}$	8.1	0.1	0.05×10^6

* 10% HCl、90℃、100Hr 浸漬前

10% HCl、90℃、100Hr 浸漬後 (300g 荷重ヌーブ硬度)

(実施例2)

平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ で酸素含有量 2% (SiO_2 に換算して 3.8%) の α 型窒化珪素粉末を用い、第2表に示す調合割合にて混合し水分 50% になるように水を加え、振動ミルにより 5 時間粉碎混合し、スラリーを 25μ の J I S 標準篩を通した後、これに噴霧乾燥に用いる成形用助剤としてポリエチレングリコール 1%、ポリビニルアルコール 1% を添加混合し、噴霧乾燥により平均粒径 $80 \mu\text{m}$ の造粒粉体を得た。さらに恒温乾燥器を用い、 80°C で 24 時間乾燥をした後、水分 2% を加え、 $149 \mu\text{m}$ の J I S 標準篩を通過させた造粒粉体を 5 ton/cm^2 の圧力で冷間静水圧プレス成形した後、 $20 \text{ mm}(\phi)$ のボールに加工し成形体を得た。

この成形体を 500°C で 3 時間空気中で仮焼した後、実施例 7、比較例 3 については N_2 雰囲気中、常圧、 1700°C で 1 時間保持して焼成した。

又、実施例 8、9、10 と比較例 4 については

、焼成サヤ内にボールがガラス粉末で埋設されるようにボールとガラスを充填した。ガラスを溶融しつつ加圧、加熱し、 500 kg/cm^2 、 1600°C で 2 時間熱間静水圧プレスをした。

得られた試料からガラスを除きボールの焼結体を得た。

得られたボールについては、 $10 \text{ wt}\% \text{ HCl}$ 溶液を用いてボールミルによる摩耗試験を行なった。

(以下、余白)

第2表

	調 合 割 合 (%)							Si_3N_4 に含まれる SiO_2 量 (%)	$\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 以外の金属酸化物の比	SiO_2 と SiO_2 以外の金属酸化物の含量 (%)	焼結体特性	
	Al_2O_3	Y_2O_3	CeO_2	MgO	SrO	ZrO_2	Si_3N_4				気孔率 (%)	摩耗量 (mg/cm^2)
実施例-7			4.5	4	1.0	2.0	88.5	3.3	1/3.5	14.8	0.3	0.8
実施例-8		0.5		0.5			99	3.8	1/0.26	4.8	0.5	0.5
実施例-9	3	3					94	3.6	1/0.6	9.6	0.1	0.1
実施例-10			0.5	0.5	0.5		98.5	3.7	1/0.4	5.2	0.3	0.1
比較例-3	3.0		5.5	4	1.5		86	3.3	1/4.2	17.3	0.7	2.0
比較例-4		0.25		0.25			99.5	3.8	1/0.13	4.3	5.1	5.3

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、気孔率が小さく、耐酸性などの化学的耐久性に優れ、しかも耐摩耗性、転がり疲れ寿命などの特性に優れた高級密な窒化珪素焼結体を得ることができる。従って、本発明の窒化珪素焼結体は軸受部材のほか耐摩耗部材、摺動部材、構造部材等として極めて有効に用いることができる。

代理人 渡邊 一平